Oxydoréduction 1

Oxydation et réduction, oxydants et réducteurs

Définitions

Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de *transfert d'électrons*.

Oxyder une espèce chimique (atome, ion ou molécule) signifie lui *arracher* des électrons. Une **oxydation** est donc une *perte* d'un ou plusieurs électrons.

Exemple d'oxydation : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$

Réduire une espèce chimique (atome, ion ou molécule) signifie *donner* des électrons. Une **réduction** est donc un *gain* d'un ou plusieurs électrons.

Exemple de réduction : $Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$

Exemple de réaction d'oxydoréduction : $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Un oxydant est une espèce chimique qui provoque une oxydation en *arrachant* des électrons à une autre espèce chimique. **Un oxydant est donc un *accepteur* d'électrons**.

Dans l'exemple ci-dessus, le Cu^{2+} accepte deux électrons. C'est un *oxydant* et il subit une *réduction*.

Un réducteur est une espèce chimique qui provoque une réduction en *donnant* des électrons à une autre espèce chimique. **Un réducteur est donc un *donneur* d'électrons**.

Dans l'exemple ci-dessus, le Zn donne deux électrons. C'est un *réducteur* et il subit une *oxydation*.

Les nombres d'oxydation (NO)

Lorsqu'une réaction d'oxydoréduction se déroule entre atomes et ions monoatomiques il est facile de repérer l'oxydation et la réduction :

Par exemple la transformation de Ca^0 en Ca^{2+} est évidemment une oxydation puisque la charge du calcium passe de zéro à +2 ce qui nous indique une perte de deux électrons. Il existe cependant des cas ou le problème n'est pas aussi évident : par exemple la transformation de MnO_4^- en Mn^{2+}. C'est pourquoi on a décidé d'attribuer aux atomes une **charge formelle** appelée nombre d'oxydation et qui permet de comprendre les réactions d'oxydoréduction. On la note en **chiffres romains**.

Règles de calcul des nombres d'oxydation (NO)

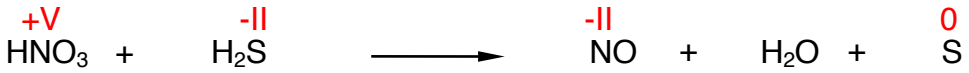
1. Le NO d'un élément à l'état de **corps simple** est égal à *zéro*.
2. Le NO d'un **ion monoatomique** est égal à *sa charge*.
3. La somme des NO des atomes d'une **molécule** est égal à *zéro*.
4. La somme des NO des atomes d'un **ion complexe** est égal à la *charge* du ion.
5. Le NO de l'**hydrogène** est pratiquement toujours égal à *+I* (Exceptions H_2 et H^-).
6. Le NO de l'**oxygène** est pratiquement toujours égal à *-II* (Exceptions O_2 et H_2O_2).

Oxydoréduction 2

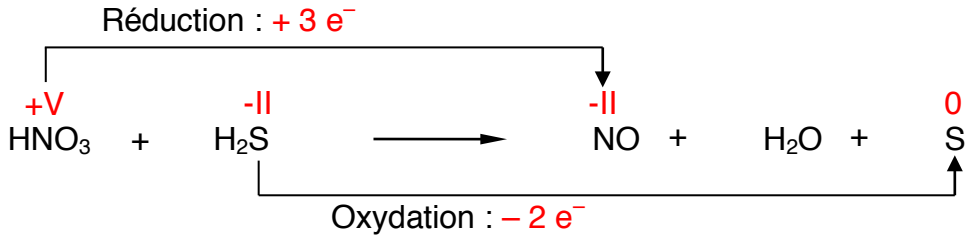
Comment équilibrer les équations des réactions d'oxydoréduction

Pour équilibrer l'équation d'une oxydoréduction, il faut :

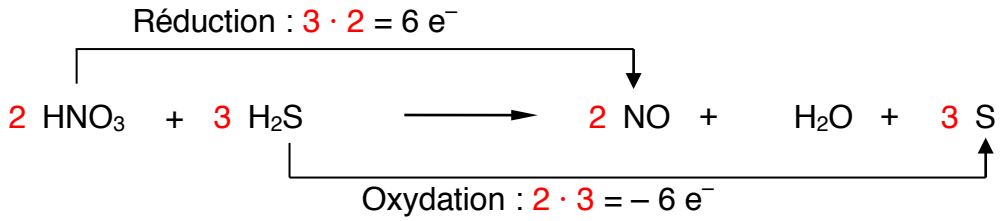
1. Indiquer les nombres d'oxydation qui varient.



2. Ecrire le nombre d'électrons impliqués dans l'oxydation et la réduction.

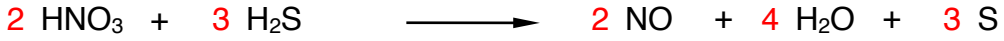


3. Equilibrer les électrons transférés. (Multiplier l'oxydation et la réduction par les coefficients appropriés).



4. Equilibrer les espèces chimiques ne participant pas directement à l'oxydation ou la réduction.

   Comme on a *8* atomes d'hydrogène à gauche, on multiplie H_2O par *4* .



5. Vérifier. Par exemple ici : dans le membre de gauche on a *6* atomes d'oxygène. Dans le membre de droite, on a *6* atomes d'oxygène. L'équation est équilibrée.

Oxydoréduction 3

Couples redox

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, le réducteur donne des électrons et l'oxydant en accepte. Le réducteur s'oxyde et l'oxydant se réduit.

Exemple : $Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$

Dans cette réaction, le zinc perd deux électrons. Il s'oxyde en Zn^{2+}.

Les cations Cu^{2+} captent deux électrons. Ils se réduisent en Cu.

Le cuivre métallique Cu est un réducteur et le cation Cu^{2+} est son oxydant conjugué. Les deux forment un **couple** *d'oxydoréduction* (conjugué) ou **couple** *redox*.

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$$

Généralisation :

$$Ox + n\,e^- \longrightarrow Red$$

$$Red \longrightarrow Ox + n\,e^-$$

Classification des couples redox

Tous les oxydants et les réducteurs n'ont pas la même force. Par exemple, le sodium cède plus facilement son électron de valence que l'argent. On dit que le sodium est un réducteur plus fort que l'argent.

Inversement, Ag^+ capte plus facilement un électron que Na^+. Le cation Ag^+ est un oxydant plus fort que le cation Na^+.

On a établi des classifications des oxydants et des réducteurs. Dans le tableau du Formulaire intitulé « Potentiels standards d'oxydo-réduction », on a classé les oxydants de l'oxydant le plus *faible* à l'oxydant le plus *fort*, et les réducteurs du réducteur le plus *fort* au réducteur le plus *faible*.

Ce tableau permet de prévoir si une réaction d'oxydoréduction aura lieu ou non.

L'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort pour donner un réducteur et un oxydant moins forts. La réaction inverse ne se fait pas dans ces conditions :

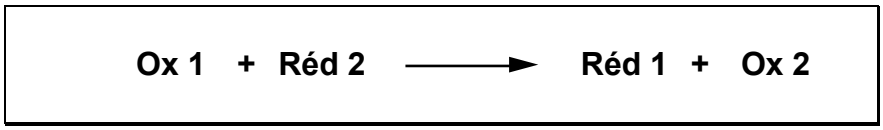
Oxydant *fort* + Réducteur *fort* ⟶ Réducteur *faible* + Oxydant *faible*

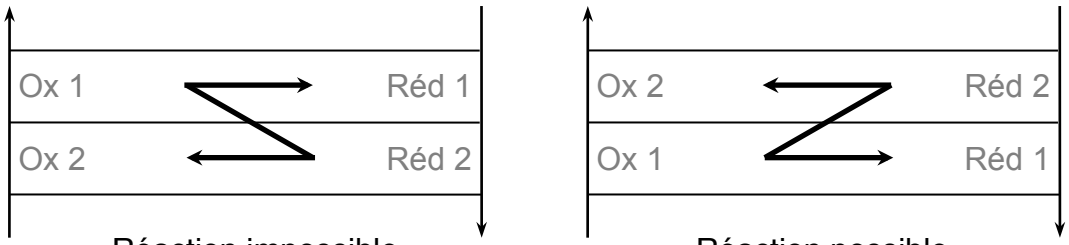
Mode d'emploi d'un tableau de couples redox

Un réducteur quelconque du tableau est capable de réduire les oxydants plus forts que son oxydant conjugué, c'est-à-dire les oxydants situés *en dessus* de lui.

Un oxydant quelconque du tableau est capable d'oxyder les réducteurs plus forts que son réducteur conjugué, c'est-à-dire les réducteurs situés *en dessous* de lui.

Comme pour les acides-bases, cela donne la règle du « Z » :





Exemple

On jette un morceau de lithium dans l'eau. Ecrivons l'équation de la réaction.

Le réducteur est le lithium métallique Li. Il va s'oxyder en Li^+.

L'oxydant est l'eau. Elle va se réduire en H_2 et OH^-.

La demi-réaction de l'oxydation sera :

$$Li \longrightarrow Li^+ + e^-$$

(On lit le tableau de droite à gauche pour une oxydation)

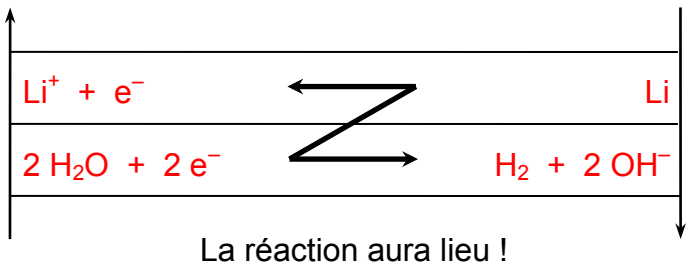
Celle de la réduction sera :

$$2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow H_2 + 2\ OH^-$$

Pour trouver l'équation globale de la réaction, on multiplie l'oxydation par 2 et on additionne membre à membre :

$$2\ Li + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Li^+ + H_2 + 2\ OH^-$$

Pour résumer, nous avons la situation suivante :



La réaction aura lieu !

Oxydoréduction 4

Dosages d'oxydoréduction

Un dosage d'oxydoréduction permet de déterminer une quantité de matière en solution. On mesure le volume de réactif nécessaire pour obtenir une réaction complète avec la substance à doser.

Dosage d'un réducteur en solution par un oxydant :

On remplit une *burette* avec un oxydant de concentration connue C_{ox}.
On mesure avec une *pipette jaugée* un volume V_{red} du réducteur à doser. On ajoute par petites portions (goutte-à-goutte) le *volume* V_{ox} nécessaire pour obtenir une réaction complète avec le réducteur.
On calcule *la concentration du réducteur* C_{red}.

Exemple :
Dosage du cation $Fe^{2+}_{(aq)}$ par une solution de permanganate de potassium.

En examinant une liste de couple redox, on constate que :

L'équation de l'oxydation sera : $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$

Celle de la réduction sera : $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Pour trouver l'équation globale de la réaction, on multiplie l'oxydation par *5* et on additionne membre à membre :

$$5\,Fe^{2+} \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + 5\,e^-$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Bilan : $5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \longrightarrow 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$

Cette équation nous montre qu'au point d'équivalence, le nombre de moles de permanganate est égal à *un cinquième* du nombre de moles de cations Fe^{2+} à doser. Dès que l'on dépasse le point d'équivalence, la solution sera colorée en rose par les anions permanganate excédentaires.

Exercice : On prélève un volume V_{red} = 25 mL d'une solution de sulfate de fer(II) à doser. On acidifie la solution à l'aide d'acide sulfurique et on ajoute la solution de permanganate. La coloration rose persistante est obtenue lorsque nous avons ajouté 15,0 mL d'une solution de permanganate de potassium 0,020 mol·L^{-1}. Calculons la concentration des ions fer(II) dans la solution.

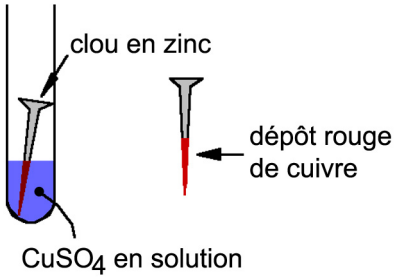
On connaît :	Le volume de réducteur :	1) V_{red} = 0,025 L
	La concentration de l'oxydant :	2) C_{ox} = 0,020 mol·L^{-1}
On mesure :	Le volume d'oxydant :	3) V_{ox} = 0,015 L
On calcule :	Le nombre de moles d'oxydant :	4) $n_{ox} = C_{ox} \cdot V_{ox}$ = 0,0003 mol
	Le nombre de moles de réducteur :	5) $n_{red} = 5\,n_{ox}$ = 0,0015 mol
	La concentration du réducteur :	6) $C_{red} = n_{red} / V_{red}$ = 0,06 mol·L^{-1}

Oxydoréduction 5

Les piles électrochimiques

Approche expérimentale

Si nous mettons un peu de zinc dans une solution de sulfate de cuivre et si nous relevons la température, nous constatons qu'elle *augmente* et que le zinc se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre.



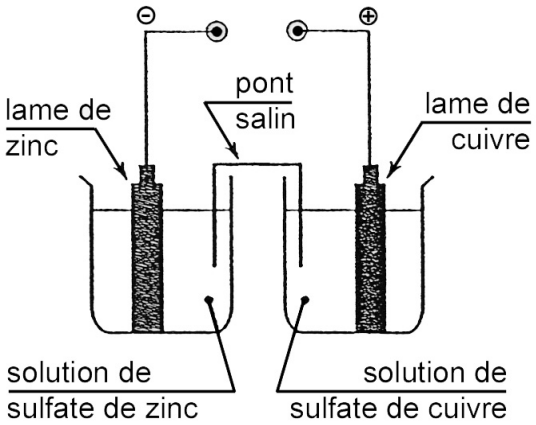
Zn a été oxydé et les ions Cu^{2+} réduits selon l'équation :

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

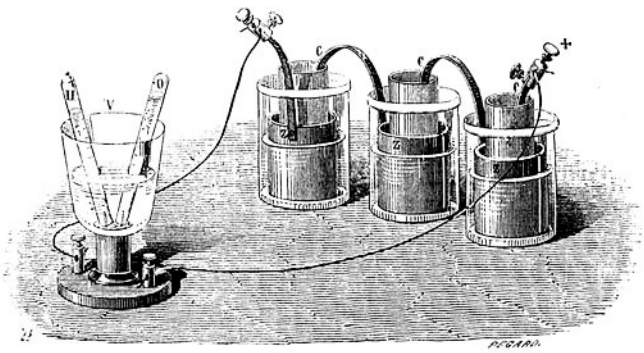
Energie chimique dans une réaction d'oxydo-réduction et énergie électrique

L'échange d'électrons a lieu directement dans le milieu réactionnel entre les ions Cu^{2+} et les atomes de Zn.

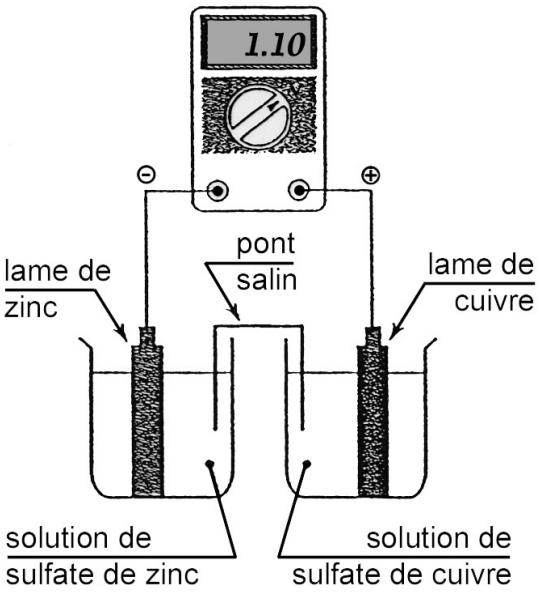
Pour transformer cet échange en un courant électrique dans un fil conducteur, il faut *séparer* les deux couples redox mis en jeu. L'énergie chimique libérée pourra alors être utilisée sous forme d'énergie *électrique* . C'est le principe d'une *pile* électrochimique.



Constitution d'une pile métallique : la pile de Daniell (1836)



C'est une pile métallique Zn – Cu. Elle comporte deux *électrodes* , l'une en zinc plongeant dans une solution de $ZnSO_4$ 1 mol·L^{-1} et l'autre en cuivre plongeant dans une solution de $CuSO_4$ 1 mol·L^{-1}. Les deux solutions sont reliées ioniquement par un pont *salin* rempli d'une solution gélifiée de KCl ou de KNO_3.



Si nous relions les deux bornes de la pile à un appareil de mesure, le flux d'électrons circule de la lame de Zn à celle de Cu (donc le courant électrique du cuivre au zinc).

A l'électrode négative (Zn) : $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$

Les atomes de Zn fournissent les électrons qui vont dans le circuit extérieur et il se forme des ions Zn^{2+}. Il y a *oxydation* à l'électrode négative appelée *anode*. On parle *d'oxydation anodique*.

A l'électrode positive (Cu) : $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$

Les électrons venant du pôle négatif réduisent les ions Cu^{2+} en Cu. Il y a une *réduction* à l'électrode positive appelée *cathode*. On parle de *réduction cathodique*.

C'est une réaction *redox* entre les deux couples Cu^{2+}/ Cu et Zn^{2+}/ Zn.

Le pôle négatif de la pile correspond au métal le plus *réducteur* : ici le zinc.

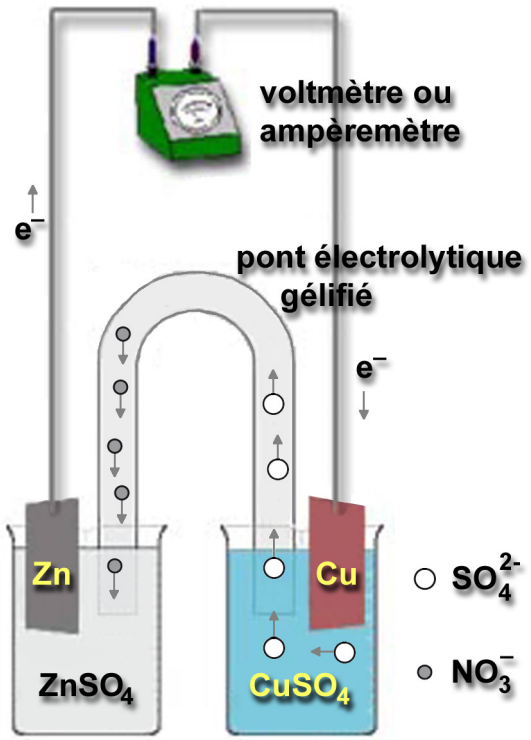
Si nous branchons les lames de zinc et de cuivre à un voltmètre, on mesure une tension U = 1,10 V, ce qui correspond à la tension à vide de la pile.

Rôle du pont salin

Lorsque la pile fonctionne, la solution de $ZnSO_4$ contient de plus en plus d'ions Zn^{2+}, tandis que la solution de $CuSO_4$ renferme de moins en moins d'ions Cu^{2+}.

Pour que les deux solutions restent électriquement *neutre*, l'apparition d'ions Zn^{2+} doit être *compensée* par des ions NO_3^- provenant du pont salin. Dans la solution de sulfate de cuivre, la transformation de Cu^{2+} en Cu s'accompagne de la *migration* des ions SO_4^{2-} par le pont salin.

La lame de zinc se dissout petit à petit et des atomes de Cu *se déposent* sur la lame de cuivre.



Notation conventionnelle de la pile

La pile de Daniell est une association de deux demi-piles, chacune correspondant à un ion métallique et au métal. On la représente de la façon suivante, du pôle *négatif* au pôle *positif* :

$$Zn / Zn^{2+} // Cu^{2+} / Cu$$

Autres piles électrochimiques

De nombreuses autres piles du même genre que celle de Daniell peuvent être préparée. Par exemple, la pile cuivre – argent : elle est réalisée avec une lame de cuivre trempant dans une solution de $CuSO_4$ 1 mol·L^{-1} et une lame d'argent trempant dans une solution de nitrate d'argent 1 mol·L^{-1}. Les deux solutions sont reliées par un pont salin comme dans la pile de Daniell.

Si on branche un *voltmètre* aux deux bornes de la pile, on constate que le Cu est le pôle négatif et que le Ag est le pôle positif. La tension mesurée est U = 0,46 V.

On peut représenter la pile ainsi : $Cu / Cu^{2+} // Ag^+ / Ag$

Les demi-réactions sont les suivantes :

A l'électrode négative (*Cu*) : $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

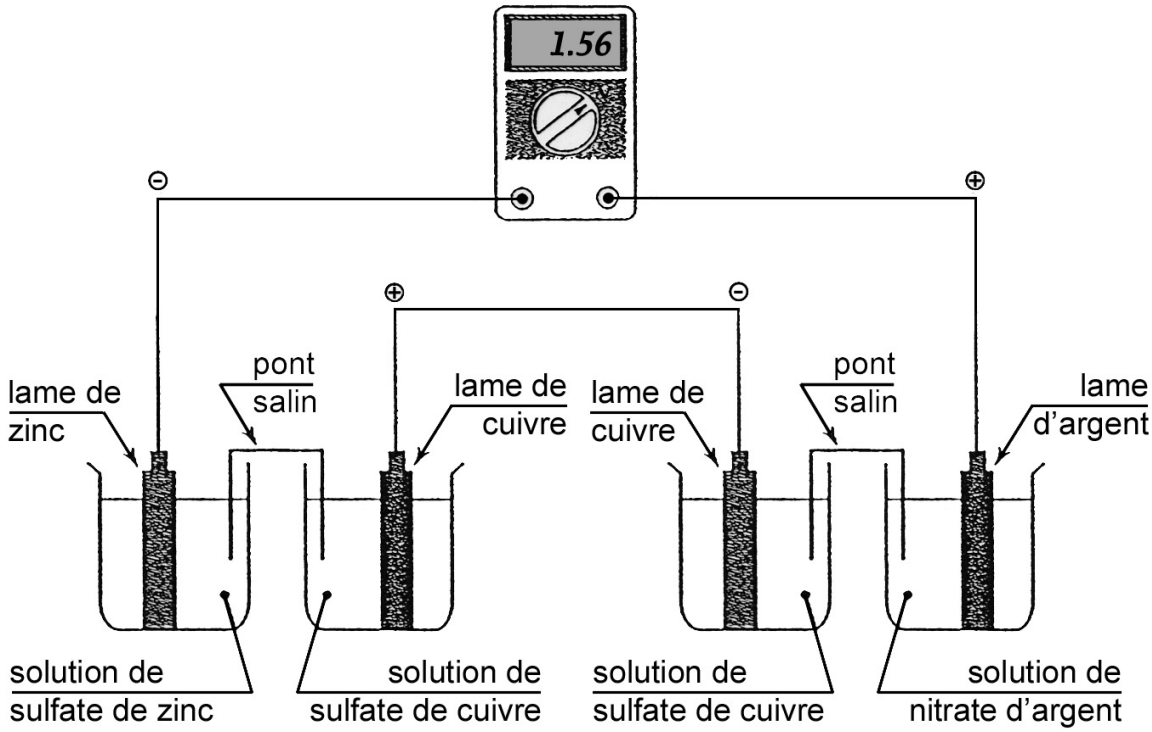
A l'électrode positive (*Ag*) : $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$

Bilan de la réaction redox lorsque la pile fonctionne :

$$Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag$$

Montage en série de deux piles

Si on monte en série les deux piles précédentes en les reliant par un fil métallique, on constate que la tension mesurée est égale à *la somme* des deux tensions des deux piles : *1,10 + 0,46* = *1,56* V.



Généralisation

Une demi-pile peut être réalisée en plaçant un métal dans une solution d'ions positifs correspondant à ce métal.

En associant deux demi-piles différentes, on obtient une pile dont la *tension* dépend des deux métaux. Le plus réducteur est la borne *négative* et le moins réducteur la borne *positive*.

L'électrode standard à hydrogène

Dans la classification électrochimique, le couple H^+ / H_2 joue un rôle particulier. C'est pourquoi on a décidé arbitrairement de fixer le *zéro* des potentiels standards d'oxydo-réduction pour ce couple.